

## XP-002237034

AN - 1994-252989 [31]  
AP - JP19920335869 19921216  
CPY - POPL  
DC - A23  
DR - 5198-U  
FS - CPI  
IC - C08K5/20 ; C08L67/02  
MC - A04-G01E A05-E04B A08-M03B  
PA - (POPL) POLYPLASTICS KK  
PN - JP6184413 A 19940705 DW199431 C08L67/02 004pp  
PR - JP19920335869 19921216  
XA - C1994-115600  
XIC - C08K-005/20 ; C08L-067/02 ; (C08L-023/00 C08L-067/02)  
AB - J06184413 The compsn. is prepd. by adding 0.01 to 3, pref. 0.1 to 1 wt.% of (B) at least one cpd. selected from olefin polymer and fatty acid amide cpd. to (A) polybutylene terephthalate resin having a terminal carboxyl gp. content of lower than 15 equiv./10xpower6 g. The olefin polymer includes polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymer and modified prods., and pref. is polyethylene wax. The fatty acid amide cpd. includes ethylene(methylene)bisstearoamide and methylenebislauoroamide.  
- (A) includes polybutylene terephthalate and copolyester which contains more than 70 wt.% of polybutylene terephthalate and has an intrinsic viscosity of 0.6 to 2.0, pref. lower than 1.0 dl/g when measured with 0.5% o-chlorophenol soln. at 25 deg.C. The compsn. may contain other thermoplastic resins in small amts. and known fillers and additives.  
- ADVANTAGE - The compsn. has good mould release property and good resistance to hydrolysis and shows good bite of pellet in moulding process.(Dwg.0/0)  
C - C08L67/02 C08L23/00  
IW - POLYBUTYLENE POLYTEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION MOULD RELEASE PROPERTIES OBTAIN ADD POLYOLEFIN POLYMER FATTY ACID AMIDE POLYBUTADIENE POLYTEREPHTHALATE RESIN  
IKW - POLYBUTYLENE POLYTEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION MOULD RELEASE PROPERTIES OBTAIN ADD POLYOLEFIN POLYMER FATTY ACID AMIDE POLYBUTADIENE POLYTEREPHTHALATE RESIN  
NC - 001  
OPD - 1992-12-16  
ORD - 1994-07-05  
PAW - (POPL) POLYPLASTICS KK  
TI - Polybutylene terephthalate] resin compsn. with good mould release properties - obtd. by adding olefin] polymer or fatty acid amide to polybutadiene terephthalate] resin  
A01 - [001] 017 ; E21 E00 ; H0293 ; P0895 P0839 H0293 F41 D01 D11 D19 D31 D50 D63 D92 E21 ; S9999 S1434 ;  
- [002] 017 ; H0317 ;  
- [003] 017 ; ND04 ; K9745-R ; K9449 ; B9999 B4706-R B4568 ; B9999 B5323 B5298 B5276 ; N9999 N6440-R ; B9999 B3678 B3554 ; B9999 B4751 B4740 ;  
00041 047 ; 001 011 010 D50 D95 E70 ; B05108 D01 D11 D10 D50 D95 E70

A02 - [001] 017 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ;  
H0000 ; H0237-R ; S9999 S1376 ; A999 A351 A340 ; A999 A782 ;  
M9999 M2391 ; S9999 S1547 S1536 ; P1150 ; P1161 ;  
- [002] 017 ; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ;  
H0000 ; A999 A351 A340 ; A999 A782 ; S9999 S1547 S1536 ; M9999  
M2391 ; P1150 ; P1343 ;  
- [003] 017 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ;  
R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ; H0022  
H0011 ; A999 A351 A340 ; A999 A782 ; S9999 S1547 S1536 ; M9999  
M2391 ; P1150 ; P1285 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184413

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P A	8933-4 J		
C 0 8 K 5/20	K J Y	7242-4 J		
// (C 0 8 L 67/02 23:00)				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-335869	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月16日	(72) 発明者	深沢 純 静岡県富士市森島326-16
		(72) 発明者	松島 三典 静岡県富士市宮下324
		(72) 発明者	原賀 弘子 静岡県富士市大間859-7
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた機械的性質、成形加工性を損なうことなく、耐加水分解性が改善されたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 末端カルボキシル基量が $15$ 当量/ $10^6$  g以下のポリブチレンテレフタレート樹脂に、(B) オレフィン系重合体及び脂肪酸アミド系化合物より選ばれた一種以上の化合物 $0.01 \sim 3$ 重量%を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 末端カルボキシル基量が15当量/10<sup>6</sup>g以下のポリブチレンテレフタレート樹脂に、(B) オレフィン系重合体及び脂肪酸アミド系化合物より選ばれた一種以上の化合物0.01～3重量%を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 化合物がポリエチレンワックス又はエチレンビスステアロアミドである請求項1記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に関し、更に詳しくは成形時の離型性に優れ、かつ耐加水分解性の良好なポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略称する）は、結晶性熱可塑性樹脂として、機械的強度、電気的性質、その他、物理的・化学的特性に優れている為、エンジニアリングプラスチックとして、自動車、電気・電子機器等の広範な用途に使用されている。一般にPBTの成形加工は、ポリエチレンテレフタレート樹脂に比べ比較的容易ではあるが、複雑な形状の成形品、或いは小さな、又、肉厚の薄い成形品等では成形時の離型不良による変形、割れ等の種々の問題がある為、従来より成形加工性向上のため、離型剤として、パラフィンオイル、脂肪酸金属石鹸等が添加されている。又、PBTは、その固有の欠点として耐加水分解性が低いという問題があった。このため、耐加水分解性向上について各種の方法が検討されてきたが、中でもエポキシ化合物を添加する方法が広く検討されてきた。しかしながら、エポキシ化合物を添加する場合、化合物の耐熱性・揮発性等により、成形時のガス発生・滞留による流動性の低下、エポキシ化合物自身の反応による黒色反応物の発生等の問題があり、未だ十分満足できる結果は得られていなかった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる要求に鑑み、優れた機械的性質、成形加工性を損なうことなく、耐加水分解性が改善されたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得る為に鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、(A) 末端カルボキシル基量が15当量/10<sup>6</sup>g以下のポリブチレンテレフタレート樹脂に、(B) オレフィン系重合体及び脂肪酸アミド系化合物より選ばれた一種以上の化合物0.01～3重量%を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物である。

【0004】以下、本発明の構成成分について詳しく説明する。本発明の組成物の特徴は、末端カルボキシル基量が15当量/10<sup>6</sup>g以下のPBTを用いる点にある。本発

明でのPBTは、例えば1,4-ブタンジオールとテレフタル酸又はその低級アルコールエステルとを重縮合して得られるポリブチレンテレフタレートであり、ポリブチレンテレフタレートを70重量%以上含有する共重合体であってもよい。共重合されるモノマーとしては、テレフタル酸又はその低級アルコールエステル以外の二塩基酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、コハク酸等の脂肪酸、芳香族多塩基酸、又はそのエステル形成性誘導体、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体等が、又、1,4-ブタンジオール以外のグリコール成分として、通常のアルキレングリコール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール等、1,3-オクタンジオール等の低級アルキレングリコール、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族アルコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体等のアルキレンオキサイド付加体アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物又はそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。本発明では、上記の如き化合物をモノマー成分として重縮合により生成するポリブチレンテレフタレートは何れも本発明の(A)成分として使用することができ、単独で、又は2種以上混合して使用されるが、好ましくはポリブチレンテレフタレートが使用される。又、コポリマーに属する分岐ポリマーも用いることができる。ここでいうPBT分岐ポリマーとは、いわゆるポリブチレンテレフタレート又はブチレンテレフタレート単量体を主体とし、多官能性化合物を添加する事により分岐形成されたポリエステルである。ここで使用できる多官能性化合物としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらのアルコールエステル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがある。本発明では、上記モノマーより重合されたPBTの粉碎試料をベンジルアルコール中215℃で10分間溶解後、0.01Nの水酸化ナトリウム溶液にて滴定し測定した末端カルボキシル基量が15当量/10<sup>6</sup>g以下、好ましくは10当量/10<sup>6</sup>g以下のPBTが用いられ、かかるPBTの末端カルボキシル基量が15当量/10<sup>6</sup>gを越えては耐加水分解性の改良が充分ではない。かかるPBTは、例えば固有粘度0.1～0.55 dl/gの段階で熔融状態での重合を停止し、一旦冷却固化させて、末端カルボキシル基量の低い中間重合物を得た後、該中間重合物を180～210℃で固相重合する方法により得ることができ、固有粘度を0.6 dl/g以上2 dl/g以下、望ましくは、1.0 dl/g以下としたものである。固有粘度が0.6 dl/g未満である場

合、機械的強度が低く、一方2.0 dl/g 以上では、成形性が不良となる傾向があり、いずれも好ましくない。ここで、固有粘度は、0.5 %の0-クロルフェノール溶液を25℃で測定したときの値である。

【0005】次に、本発明では、(B) オレフィン系重合体及び脂肪酸アミド系化合物より選ばれた一種以上の化合物が配合される。本発明で用いられるオレフィン系重合体とは、オレフィンより成る構成単位を主体とする重合体又は共重合体であれば何れの物質でもよく、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体及びこれらの変性体が挙げられる。特にこれらのオレフィン系重合体は、分子量の小さいものが本発明の目的には好適であり、特にそれ自体では成形性に乏しいワックス状のものが好ましい。又、脂肪酸アミド化合物とは、炭素数10以上の直鎖を有する高級脂肪酸と脂肪族アミンとから得られるアミドであり、具体的には、ステアрил酸アミド、エチレンビスステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、メチレンビスラウロアミド等が挙げられる。(B) 化合物の使用量は0.01～3重量%、好ましくは0.1～1重量%であり、0.01重量%未満では射出成形時の離型性が低下し、又、3重量%を越えると、機械的物性の低下を起し好ましくない。

【0006】本発明の樹脂組成物は、その目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂を補助的に少量併用することも可能である。ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては高温において安定な熱可塑性樹脂であればいずれのものでもよい。例えば、ポリアミド、ABS、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することもできる。本発明組成物には更にその目的に応じ所望の特性を付与するため、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の物質、すなわち酸化防止剤や耐熱安定剤、紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤、無機充填剤等を配合することも勿論可能である。無機充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック

繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維、アスベスト等の一般無機繊維、炭酸カルシウム、高分散性珪酸塩、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、マイカ、ガラスフレーク、ガラス粉、ガラスビーズ、石英粉、珪砂、ウォラストナイト、カーボンブラック、硫酸バリウム、焼石膏、炭化珪素、アルミナ、ボロンナイトライトや窒化珪素等の粉粒状物質、板状の無機化合物、ウィスカー等が含まれる。これらの無機充填剤は、必要に応じて1種又は2種以上を併用混合使用できる。

10 【0007】本発明の組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、i) 各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後成形する方法、ii) 一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii) 成形機に各成分の1または2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

20 【0008】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～2、比較例1～2

固有粘度0.75 dl/g で、表1に示す末端カルボキシル基量の(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂と(B) 化合物をリボンブレンダーで5分間ドライブレンドしたものを、2軸押出機で押し出し、ペレットとした。ついでこのペレットを用いて射出成形により試験片を作成し、評価を行った。耐加水分解性は、初期及び80℃、95%RHで1000時間後の試験片について、ASTMD638に従い引張試験を行い、その保持率にて評価した。又、離型性は、平板(50×50×3mm)を同一成形条件で成形した時の突き出しピンによる変形を以下のランクに従って判定した。

○ 変形なし

× 変形大

評価結果を表2に示す。

【0009】

【表1】

## 樹脂組成

	(A) PBT 末端カルボキシル基量 当量/10 <sup>6</sup> g	(B) 化合物
実施例		
1	8.2	ポリエチレンワックス 1重量%
2	8.2	エチレンビスステアロアミド 0.3重量%
比較例		
1	36	_____
2	19	_____

【0010】

\* \* 【表2】  
評 価 結 果

	引張強度 kgf/cm <sup>2</sup>		保 持 率 %	離 型 性
	初期	処理後		
実施例				
1	558	501	90	○
2	565	515	91	○
比較例				
1	582	278	48	×
2	585	398	68	×

【0011】

【発明の効果】以上の説明及び実施例により明かなように末端カルボキシル基量が15当量/10<sup>6</sup>g以下のポリブチレンテレフタレート樹脂に、特定のオレフィン系重合体

及び脂肪酸アミド系化合物を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂は、耐加水分解性に優れ、かつ離型性に優れる為、極めて好ましい成形用樹脂組成物である。